Ueber Ringschlüsse in der Peristellung des Acenaphtens

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

Von

Marianne Witte

aus Gardelegen i. d. Altmark.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der Promotion: 1. März 1916.

49

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer.**

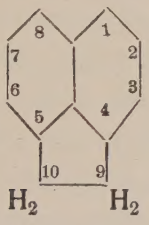
Prof. Dr. **Gabriel.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstraße 39.

Meinem Verlobten

Einleitung.

Das Acenaphten von der Zusammensetzung:



ist ein neben dem Naphtalin im Steinkohlenteer vorkommender, bisher verhältnismäßig wenig bekannter Kohlenwasserstoff. Das aus dem Steinkohlenteer technisch gewonnene Produkt ist ein weißer, gut kristallisierender Körper, der den Schmelzpunkt 95° zeigt. Schon seine Bildungsweise und dann sein ganzes chemisches und physikalisches Verhalten, wie das seiner Abkömmlinge, zeigt große Verwandschaft mit dem des Naphtalins und seinen Substitutionsprodukten. Man kann es deshalb als eine Art Homologes des Naphtalins auffassen. Auch berechtigt seine synthetische Darstellung durch pyrogene Reaktion aus dem Aethylnaphtalin zu dieser Annahme. Um so merkwürdiger erscheint es nach all dem, daß neben den vielen bekannten Naphtalinderivaten, die von einschneidender Bedeutung für die gesamte Farbstoffchemie geworden sind, nur verhältnismäßig wenig bekannte Acenaphtenabkömmlinge bestehen.

Es findet z. T. seine Erklärung darin, daß früher die Reindarstellung des Kohlenwasserstoffes nur sehr schwierig und mit großen Kosten verbunden war. Die ersten Arbeiten über das Acenaphten liegen bereits 50 Jahre zurück, sie beschäftigen sich in der Hauptsache mit den einfachsten Oxydationsprodukten des Kohlenwasserstoffes und mit der Bestimmung ihrer Konstitution. All diese Versuche führten von selbst auf die große Analogie zwischen Acenaphten und Naphtalin. Eine zeitlang ruhten die Arbeiten über den Kohlenwasserstoff fast gänzlich, jedoch sind sie in der allerletzten Zeit in größerem Maße wieder in Angriff genommen und haben bereits gute Erfolge gezeitigt. Es ist anzunehmen, daß die Acenaphtenchemie bei der großen Wichtigkeit, die der Kohlenwasserstoff als Homologes des Naphtalins für die Farbstofftechnik besitzt, immer größere Ausdehnung annehmen wird.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich selbst mit einigen neuen Acenaphtenabkömmlingen. Es sei mir gestattet, zunächst eine kurze Uebersicht über die bisher erschienenen Arbeiten, die Substitutionsprodukte des Acenaphtens behandeln, zu bringen.

Geschichtlicher Teil[1].

Im Jahre 1867 veröffentlichte Berthelot[2] eine größere

1. Mosebach bringt in seiner Dissertation über einige Substitutionsprodukte des Acenaphtens eine eingehende Zusammenstellung aller bis 1910 erschienenen Arbeiten über den Kohlenwasserstoff. Ich beschränke mich deshalb auf eine kurze Uebersicht über die Ergebnisse dieser Arbeiten.

2. Berthelot, Bull. d. l. soc. chim. (2) 8, 249.

Arbeit über Acenaphtenderivate. Er stellt durch Behandlung mit konzentrierter HNO_3 ein Mono- und Dinitroacenaphten dar. Beim Bromieren in ätherischer Lösung erhält er ein Monobromacenaphten, bei Anwesenheit von überschüssigem Brom ein Perbromat von der Formel:

$$C_{12}H_8Br_2Br_4.$$

Die Darstellung von Jodderivaten und Sulfosäuren des Acenaphtens gelingt ihm nicht, dagegen erhält er ein Kaliumacenaphten, wenn er metallisches Kalium auf den geschmolzenen Kohlenwasserstoff einwirken läßt. In den folgenden Jahren erscheinen nur kleinere Arbeiten über die Oxydationsprodukte des Acenaphtens, die auch die Konstitution des Kohlenwasserstoffes selbst zur lebhaften Erörterung bringen.

Wirklich neue Acenaphtenabkömmlinge bringt erst die Arbeit von Friedrich Qincke[3] im Jahre 1888. Quincke greift auf die Berthelotschen Nitrierungsversuche zurück. Es gelingt ihm, ein kristallinisches Produkt eines Mono- und Dinitroacenaphtens zu erhalten, wenn er die Lösung von Acenaphten in Eisessig in konzentrierte HNO_3 hineingießt. Durch Ausziehen mit Ligroin trennt er beide Nitrokörper von einander und erhält durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure aus dem Mononitroprodukt das Monoaminoacenaphten, von dem er wiederum einige Salze darstellt. Die Kondensation des Monoamins mit Acetylchlorid bringt ihn zur Acetylverbindung, analog mit Benzoylchlorid zur Benzoylverbindung. Desgleichen erhält er aus dem Monoamin und Essigsäureanhydrit das Diacetylmonoaminoacenaphten. Dann läßt er Schwefelkohlenstoff in der Siedehitze auf Monoamino-

3. Quincke, Ber. 21. 1455.

acenaphten einwirken und erhält dadurch den Thioharnstoff; als er die gleiche Reaktion bei Anwesenheit von Kalilauge vornimmt, entsteht das Senföl. Die Reduktionsversuche mit dem oben erwähnten Dinitroacenaphten verlaufen weniger glatt als die des Monoproduktes, es gelingt ihm nicht, das Diamin in Freiheit zu setzen, wohl aber kann er bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von rotem Phosphor ein Jodhydrat der Base in braunen Kristallen gewinnen, die Base selbst zerfällt, sobald sie frei gemacht wird. Den Schluß der ziemlich umfassenden Arbeit Quinckes bilden Oxydationsversuche des Mononitroacenaphtens.

Einige kleinere Arbeiten über Acenaphtenabkömmlinge erschienen noch im gleichen Jahre mit der Arbeit von Quincke.

Bamberger und Lodter[4] stellten ein Monobromacenaphten her, indem sie Brom auf vierfach hydriertes Acenaphten einwirken ließen.

Die ersten Versuche, Chlorsubstitutionsprodukte des Kohlenwasserstoffes zu erhalten, stammen von Keppler und Norton[5]. Sie leiten Cl-Gas in geschmolzenes Acenaphten und erhalten einen Körper $C_{12}H_7Cl_3$.

Noch im selben Jahre teilen Gattermann und Harries[6] mit, daß sie bei Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Acenaphten bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid das Amid einer Acenaphtencarbonsäure erhalten und aus diesem durch Verseifen die Acenaphtoësäure. Dasselbe Amid erhalten zwei

---

4. Eugen Bamberger und Lodter, Ber. 21, 841.

5. Keppler und Norton, Am. Chem. News 10, 217.

6. Gattermann und Harries Ann. 244, 58.

Jahre später Gattermann und Rossolymo[7], wenn Cyansäure und Aluminiumchlorid auf Acenaphten einwirken. Bereits ein Jahr vorher haben Ewan und Kohen[8] ein Tetrabromacenaphten hergestellt durch Einwirkung von Brom auf Acenaphtylenbromid.

Eine größere Arbeit über Acenaphtenabkömmlinge erschien erst wieder im Jahre 1903, verfaßt von C. Graebe[9] und ein Ergebnis der Arbeiten Graebescher Schüler. Graebe führt für die Darstellung des schon von Quincke bestimmten Nitro- und Aminoacenaphtens wesentliche Verbesserungen ein. Er erhält eine gute Ausbeute von reinem Mononitroacenaphten, wenn er die HNO_3 in die Eisessiglösung des Acenaphtens eingießt. Durch Reduktion des Nitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält er das Monoaminoprodukt. Das Nitroacenaphten oxydiert er zur Nitronaphtalsäure, und indem er das Na-Salz dieser Säure mit gelöschtem Kalk destilliert, erhält er α-Naphtylamin. Er beweist somit die 1-Stellung der NH_2-Gruppe, die der α-Stellung des Naphtalins entspricht. Ueberhaupt weist Graebe in dieser Arbeit vor allem nach, daß die Substituenten bei allen Monosubstitutionsprodukten des Acenaphtens in die 1-Stelle treten. Aehnlich wie bei dem 1-Nitroprodukt verfährt Graebe zusammen mit Guinsbourg bei dem 1-Bromacenaphten, indem er durch Oxydation die Bromnaphtalsäure und daraus weiter das α-Bromnaphtalin gewinnt. Graebe und Haas unterwerfen das Acenaphten der Friedel-

7. Gattermann und Rossolymo, Ber. 23, 1198.

8. Ewan und Kohen, Journ. of Chem. Soc. 1889, 581.

9. C. Graebe, Ann. 327, 77.

Craftschen Reaktion. Sie erhitzen Acenaphten mit Schwefelkohlenstoff, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid und erhalten so das Acetylacenaphten. Zum Beweis der Konstitution der neuen Verbindung unterwerfen sie ihr Oxim der Beckmannschen Umlagerung, es entsteht daraus das 1-Acetylaminoacenaphten, das bereits von Quincke dargestellt war. Ein Kondensationsversuch von Acenaphten mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, den Graebe mit C. Perutz zusammen anstellte, führte zur Acenaphtoylbenzoësäure. Von dieser Säure wurden zwei weitere Abkömmlinge dargestellt: das 1-Benzoylacenaphten durch Destillation des Ca-Salzes mit der berechneten Menge Kalziumhydroxyd und das Acenaphtanthrachinon, indem er die freie Säure mit Phosphorpentachlorid behandelte.

In den folgenden Jahren wurden nur kleinere Arbeiten über Acenaphtenabkömmlinge veröffentlicht, die sich in der Hauptsache damit beschäftigten, Chlor- und Jodabkömmlinge des Acenaphtens zu erhalten.

1908 gaben Holland, Crompton und Eva Richardis Cyriax[10] bekannt, daß sie durch Behandeln der Chloroformlösung des Acenaphtens mit 1 Molekül Cl das 1-Chloracenaphten erhalten hätten, aus dem sie durch Oxydation gleichfalls die Chlornaphtalsäure und daraus α-Chlornaphtalin darstellten.

Bald darauf fanden Holland Crompton und Murial Kate Harrison[11] auf ähnliche Weise das 1-Jodacenaphten.

Das 1-Oxyacenaphten wurde 1910 von den Farbwerken

---

10. Proc. of the chem. Soc. 24, 241.

11. Proc. of the Chem. Soc. 26, 226.

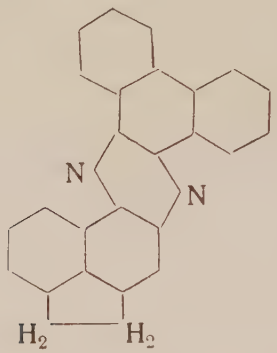
Bayer & Co.[12] dargestellt. Sie diazotierten das Aceaphtenamin und erhielten dann durch Anwendung der Sandmeyerschen Reaktion auf das entstandene Produkt das 1-Oxyacenaphten.

Eine größere Zahl neuer Acenaphtenabkömmlinge bringt im Jahre 1912 Gerhard Mosebach in seiner Dissertation: Ueber einige Substitutionsprodukte des Acenaphtens. Die Arbeit wurde unter Leitung von F. Sachs am Berliner Chem. Institut der Universität angefertigt. Mosebach versuchte zunächst, die Reihe der Monosubstitutionsprodukte des Kohlenwasserstoffes zu vervollständigen. Es gelingt ihm auch, durch Diazotieren des 1-Aminoacenaphtens und Anwendung der Sandmeyerschen Reaktion, die NH_2-Gruppe durch Halogene zu ersetzen, doch sind die Ausbeuten im allgemeinen keine befriedigenden. Auch einen Farbstoff, das Acenaphten-1-azo-β-naphtol kann er durch Kupplung mit β-Naphtol gewinnen. Dagegen mißlingen die Versuche zur Darstellung einer Monosulfosäure gänzlich, und Mosebach wendet sich deshalb zu den Disubstitutionsprodukten des Acenaphtens. Vom 1-Aminoacenaphten ausgehend stellt er zuerst das Nitramin des Kohlenwasserstoffes dar, indem er während der Nitrierung die freie Aminogruppe durch Acetylierung geschützt hatte. Es bildet sich zunächst das 2-Nitro-1-monoacetylaminoacenaphten, aus dem er das Acetyl durch Kochen mit konz. HCl leicht abspalten kann. Durch Reduktion des neuen Produktes mit Zinnchlorür und Salzsäure gewinnt Mosebach das 1,2-Diaminoacenaphten. Er liefert den Be-

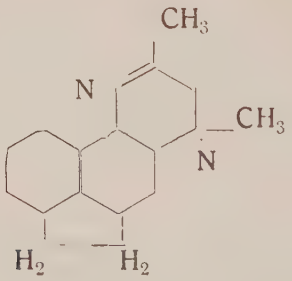
12. Zeitschrift f. prakt. Chemie 1910, 2059.

13. Mosebach, Dissertation.

weis für die 1,2-Stellung der Substituenten, indem er das Diamin mit einem O-Diketon, dem Phenanthrenchinon, kuppelt und das Phenanthrenacenaphtenochinoxalin von der Zusammensetzung:



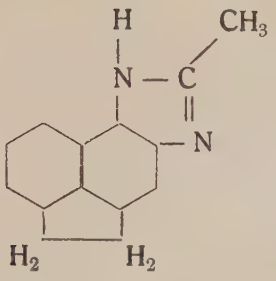
erhält. Um den Beweis der 1,2-Stellung noch deutlicher zu liefern, wird eine Kondensation des Diamins mit Diacetyl ausgeführt. Es resultiert daraus die Verbindung:



deren Entstehung nur bei einer Orthostellung der Substituenten möglich ist.

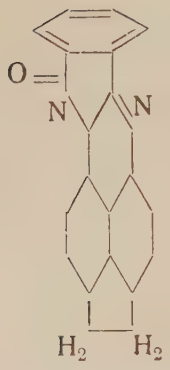
Beim Reduzieren des Monoacetyl-aminonitroacenaphtens entsteht noch eine Verbindung, die allerdings nicht rein

isoliert werden konnte, von der aber einige Salze dargestellt wurden. Es ist die Base Anhydroacetyl-1,2-diaminoacenaphten:

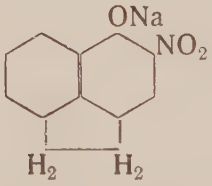


die einen neuen 5-Ring aufzuweisen hat.

Einige andere Versuche führen Mosebach auf den bereits von Quincke dargestellten Dinitrokörper des Acenaphtens zurück. Quincke war es nicht gelungen, die Reduktion des Dinitrokörpers durchzuführen; Mosebachs Versuche mit Zinnchlorür und Salzsäure verliefen günstiger. Doch zeigte sich das isolierte Diamin nicht identisch mit dem 1,2-Diaminoacenaphten. Es stellte sich vielmehr heraus, daß in dem neugewonnenen Produkt der Perikörper mit der 1,8-Stellung der Substituenten vorlag, der mir für meine späteren Versuche über Periringschlüsse als Ausgangsmaterial diente. Zum Beleg der 1,8-Stellung werden von Mosebach der Acenaphtylen-1,8-thioharnstoff und das Aceperimidin dargestellt. Zur weiteren Kontrolle nimmt er die Kondensation mit Phtalsäureanhydrid vor und erhält in der Tat das Acephtaloperinon, einen Körper von der Zusammensetzung:



Auch das Zwischenprodukt, die Acceperimidobenzoësäure, wird erhalten, doch kann sie nicht isoliert werden, da sie in Freiheit gesetzt sofort zerfällt. Im weiteren Verlauf der Arbeit bringt Mosebach, indem er wieder vom Monoacetylamino-2-nitroacenaphten ausgeht, einige phenolartige Verbindungen des Acenaphtens. Er kocht die Monoacetylaminonitroverbindung in alkoholischer Lösung mit Alkali und kommt zum Na-Salz des 1-Hydroxy-2-nitroacenaphtens:



das er zu verschiedenen Salzen umsetzt. Das Nitrophenol selbst erhält er beim Versetzen mit HCl, das er zu Aminophenol mit Natriumhydrosulfit reduziert. Seine Oxydationsversuche zu 1,2-Acenaphtenchinon gelingen nicht. Am Schluß der ziemlich umfangreichen Arbeit stellt Mosebach noch durch Nitrieren des 1-Chloracenaphtens das Chlor-

nitroacenaphten dar, dessen Konstitution er aber nicht beweist.

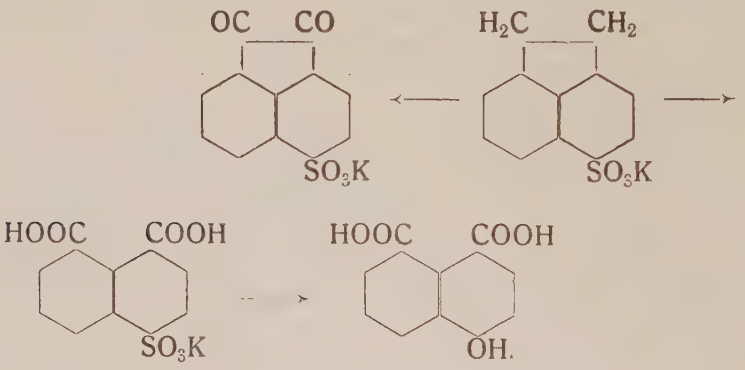
Im Jahre 1912 melden Kalle & Co.[14] in Biebrich a. Rhein ein Patent an, in dem sie ein neues Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Acenaphtens bringen. Und zwar gewinnen sie eine Sulfosäure des Acenaphtens, deren Sulfogruppe sich in einer der Methylengruppen des Fünfringes befindet, wenn sie Acenaphten in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfosäure bei gemäßigter Temperatur behandeln. Die neue Acenaphtensulfosäure ist gegen Halogen und oxydierende Mittel äußerst reaktionsfähig; verschmilzt man sie mit Alkali, so entsteht Acenaphtylen.

Noch in demselben Jahre erscheint eine größere Arbeit über die Einwirkung von H_2SO_4 auf Acenaphten von Oliveri-Mandalà[15]. Mandalà erhält bei der Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf den Kohlenwasserstoff im Gegensatz zu Anthracen, Phenanthren und Fluoren nur ein Monosulfonderivat des Kohlenwasserstoffes. Er erhitzt Acenaphten mit der genügenden Menge konz. H_2SO_4, gießt die entstandene blaugrüne Lösung in H_2O und neutralisiert mit konz. KOH. Es fällt das K-Salz der Acenaphtensulfonsäure aus, das aber beim Kochen mit H_2SO_4 nicht zersetzt wird. Um die freie Säure zu erhalten, setzt er mit Bariumchlorid um und behandelt das entstandene Ba-Salz mit der nötigen Menge H_2SO_4. Die Säure nimmt an der Luft 2 Mol. H_2O auf und entspricht dann der Formel: $C_{12}H_{10}SO_3 2H_2O$. Den Methyl-

14. Chem. Centralblatt 1912. II. 1, 300

15. Chem. Centralblatt 1912. II. 1. 827.

ester der Acenaphtensulfosäure erhält er durch Erhitzen des trockenen K-Salzes mit Methylsulfat; auf analoge Weise den Aethylester. Dieser gibt mit CrO_3 in essigsaurer Lösung das entsprechende Chinon. Um die Stellung der Sulfogruppe im Acenaphtenkern zu bestimmen, nimmt Mandalà eine Oxydation des K-Salzes der Acenaphtensulfosäure in essigsaurer Lösung mit $K_2Cr_2O_7$ vor. Es entsteht daraus ein Chinon der substituierten Naphtalsäure, das durch Kalischmelze in die 5-Oxynaphtalsäure übergeht, die vollständig identisch ist mit der aus 5-Bromnaphtalsäure gewonnenen Oxysäure.



Eine kleinere Arbeit über Monohalogenide des Acenaphtens veröffentlichen kurze Zeit darauf Holland Crompton und Maggi Walker[16]. Sie stellen das 3-Chloracenaphten $C_{12}H_9Cl$ aus molekularen Mengen von Acenaphten und Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 in Chloroformlösung dar. 3-Bromacenaphten gewinnen sie aus Acenaphten und Brom in ätherischer Lösung und 3-Jodacenaphten aus Acenaphten in al-

16. Proc. Chem. Soc. 24, 241. Journ. Chem. Soc. 101, 958—64.

koholischer Lösung und Jod bei Gegenwart von Quecksilberoxyd.

Zum Schluß sei noch eine Patentanmeldung der Gesellschaft für Teerverwertung[17] erwähnt. Sie bringt ein neues Verfahren zur Gewinnung des Acenaphtens aus Steinkohlenteerölen. Es besteht darin, daß man die aus den Nachläufen der Acenaphtenfraktion sich abscheidenden, neben Acenaphten in der Hauptsache Methyl- und Dimethylnaphtaline enthaltenden Kristalle einer neuen Destillation unterwirft, unter Zusatz beliebiger Mengen der zwischen Naphtalin und Acenaphten übergehenden flüssigen Bestandteile des Steinkohlenteers.

17. Chem. Centralblatt 1914. 12. 1, 597.

Theoretischer Teil.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, neue Substitutionsprodukte des Acenaphtens aufzufinden, und zwar solche, die in der Peristellung des Kohlenwasserstoffes Ringschlüsse bildeten.

Bei Peridérivaten sind stets von vornherein 3 Kohlenstoffatome vorhanden, es müssen also ein oder mehrere Elemente hinzutreten, um den Ring zu schließen. Da sich 4-gliedrige Ringsysteme im allgemeinen schwieriger bilden, so handelt es sich bei Periringschlüssen in der Hauptsache um 5- oder 6-gliedrige Systeme. Fünfgliedrige Ringsysteme finden wir im Acenaphten selbst, dann in seinen Oxydationsprodukten, dem Acenaphtylen und Acenaphtenchinon. Wird die Oxydation noch weiter fortgeführt, so kommt man zur Naphtalsäure, die durch H_2O-Abspaltung, Imidbildung usw. in heterozyklische sechsgliedrige Ringsysteme übergeht. Es ist bekannt, daß die Peridérivate der analogen Naphtalin- wie Anthracenreihe für die Farbstoffchemie von großem theoretischen wie praktischen Wert sind; sie sind z. T. selbst Farbstoffe oder lassen sich durch einfache Operationen in Farbstoffe überführen. Es scheint daher interessant das Verhalten der Periringschlüsse in der Acenaphtenreihe zu studieren.

Als vorzügliches Ausgangsmaterial für die Bildung heterozyklischer sechsgliedriger Periringschlüsse in der

Naphtalinreihe hatte sich bei der Untersuchung von Sachs[18] das 1,8-Naphtylendiamin erwiesen; es lag deshalb nahe, daß für die vorliegende Arbeit die entsprechende Acenaphtenverbindung, das 1,8-Diaminoacenaphten als Ausgangsmaterial gewählt wurde. Zumal, da anzunehmen war, daß wegen der Konstitution des 1,8-Acenaphtylendiamins, bei dem bereits die den Aminogruppen gegenüberliegenden C-Atome durch Ringschluß mit den beiden Methylengruppen verkettet sind, die Periringschlüsse glatter von statten gingen und Isomerien ausgeschlossen waren. Schon Quincke hatte, wie bereits oben erwähnt, bei der Nitrierung des Acenaphtens ein 1,8-Dinitroprodukt erhalten, das er aber nicht reduzieren konnte, da es in Freiheit gesetzt sofort zerfiel. Die Reduktion wurde erst durchgeführt von Mosebach, und zwar mit Zinnchlorür und Salzsäure. Das entstandene Produkt erwies sich in der Tat als das 1,8-Diaminoacenaphten, das in seinem ganzen chemischen Verhalten dem 1,8-Naphtylendiamin außerordentlich nahe steht. Es ist eine sehr reaktionsfähige Substanz, die unter Austritt von H_2O sich leicht zu heterozyklischen sechsgliedrigen Ringsystemen vereinigt, und zwar verlaufen diese Ringbildungen im allgemeinen analog der Naphtalinreihe.

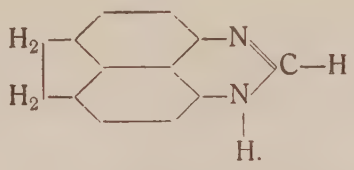
Bei Ringschlüssen aus dem 1,8-Diaminoacenaphten sind von vornherein fünf Ringglieder gegeben, drei C-Atome und zwei N-Atome. Es braucht also nur noch ein Element hinzuzutreten, um den Sechsring zu schließen. In den meisten neu angestellten Versuchen war dieses Element der Kohlenstoff, nur in einem Fall der Stickstoff.

Es wurde zunächst die Einwirkung einbasischer or-

18. F. Sachs, Ann. 365, 53—166.

ganischer Säuren, sowie ihrer Derivate, wie Säurechloride, Anhydride usw. auf das Peridiamin untersucht, sei es in der Wärme oder in der Kälte.

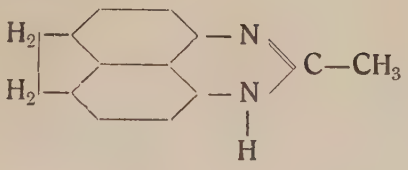
Zur Grundsubstanz dieser Reihe, dem bereits bekannten, von Mosebach dargestellten Aceperimidin, kommt man durch Einwirkung der einfachsten organischen Säure, der Ameisensäure, in der Wärme auf das 1,8-Diaminoacenaphten. Aceperimidin hat die Zusammensetzung:



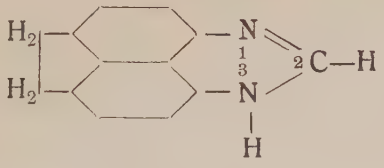
entsteht also durch Kondensation beider Komponenten unter Austritt von 2 Mol. H_2O. Aus dieser Grundsubstanz lassen sich fast alle in dieser Arbeit gefundenen Periringderivate ableiten. Man hat ihr analog dem Perimidin der Naphtalinreihe den Namen Aceperimidin gegeben, um einerseits die Peristellung im Acenaphtenring, andrerseits die imidartige Anordnung der beiden N-Atome zum Ausdruck zu bringen. Aceperimidin zeigt stark basischen Charakter, es bildet mit Mineral- und Carbonsäuren außerordentlich schwer lösliche Salze. Fast unlöslich sind das Nitrat und das Pikrat. Charakteristisch an den Salzen des Aceperimidins ist ihre starke Färbung und ihr gutes Kristallisationsvermögen, eine Beobachtung, die auch bei den analogen Naphtalinderivaten gemacht wurde.

Ein anderer Kondensationsversuch mit Essigsäureanhydrit und 1,8-Diaminoacenaphten führte zu einem ali-

phatischen Homologen des Aceperimidins von der Konstitution:



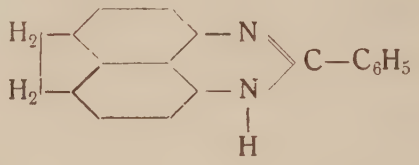
Legt man der Formel des Aceperimidins folgende Numerierung zugrunde:



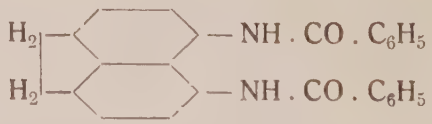
so könnte man das neu entstandene Produkt als 2-Methylaceperimidin bezeichnen. Die Bildung der neuen Verbindung vollzieht sich durch Kondensation beider Faktoren unter Austritt von 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. H_2O. 2-Methylaceperimidin ist ebenfalls eine starke Base, es fällt aus der essigsauren Lösung bei starker Verdünnung mit Wasser nicht aus, bildet gleichfalls schwer lösliche Salze. Dargestellt wurden das Chlorid und das Nitrat. 2-Methylaceperimidin kuppelt mit Diazoniumverbindungen. Bei der Behandlung der Base mit diazotiertem p-Nitranilin in essigsaurer Lösung wurde ein Azokörper gewonnen, der mit verschiedensten Lösungsmitteln charakteristische Färbungen ergab. Durch die Analyse konnte der Farbstoff nicht als

das erwartete p-Nitrobenzol-azo-2-methylaceperimidin festgestellt werden, da er sich bereits zersetzt hatte.

Von aromatischen Homologen des Aceperimidins wurde das 2-Phenylaceperimidin



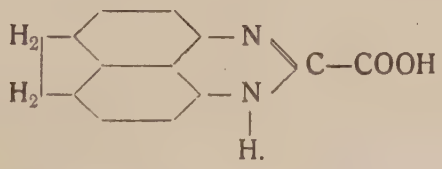
dargestellt aus 1,8-Diaminoacenaphten und Benzoylchlorid. Es entstand zunächst ein salzsaures Salz des 2-Phenylaceperimidins, aus dem durch NH_3 die Base frei gemacht wurde. Die freie Base unterliegt an der Luft sehr leicht Oxydationserscheinungen, sie ist überhaupt äußerst unbeständig. Haltbarer sind ihre Salze, die sehr unlöslich und stark rötlich gefärbt sind. Die rote Farbe des Chlorids wechselt je nach der Konzentration der Lösung. Der Versuch mit Benzoylchlorid lieferte noch ein Nebenprodukt, das allerdings keinen Ringschluß in der Peristellung zeigte, aber als bisubstituiertes Diamin aufgefaßt werden kann. Es zeigt die Konstitution:



und ist als Dibenzoyl-1,8-Diaminoacenaphten bezeichnet. Es ist äußerst beständig und kristallisiert sehr gut.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die Einwirkung

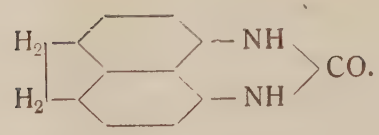
zweibasischer organischer Säuren, speziell der Oxalsäure, auf das 1,8-Diaminoacenaphten studiert. Die Reaktionen verliefen überaus glatt und je nach den Bedingungen verschieden. Zunächst entstand bei der Einwirkung beider Komponenten in der Kälte das oxalsaure Diamin. Erst beim Kochen der wässrigen Lösung des Oxalates mit überschüssiger Oxalsäure trat Ringschluß ein, es resultierte daraus eine Verbindung von der Zusammensetzung:



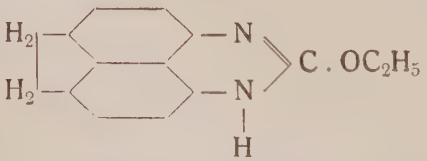
die als Aceperimidin-2-carbonsäure angesprochen wurde. Durch CO_2-Abspaltung geht die Aceperimidin-2-carbonsäure in das Aceperimidin über. Kocht man sie nämlich längere Zeit mit einem Ueberschuß von Oxalsäure, so entsteht das Oxalat des Aceperimidins. Es ist dies ein Zeichen, daß auch organische Säuren aus Aceperimidin-2-carbonsäure CO_2 abspalten. Die Verbindungen, die nacheinander aus Oxalsäure und 1,8-Acenaphtylendiamin erhalten wurden, sind also: 1. neutrales Oxalat des Diamins, 2. Aceperimidin-2-carbonsäure, 3. Aceperimidinoxalat.

Weiterhin wurde die Einwirkung von Kohlensäurederivaten auf Diaminoacenaphten untersucht.

Phosgen und Diamin wirken aufeinander ein unter Bildung des zyklischen Harnstoffes unter gleichzeitigem Austritt von 2 Mol. HCl.



Es entsteht nebenbei noch ein salzsaures Diamin, dessen Bildung die Ausbeute an zyklischem Harnstoff naturgemäß bedeutend beeinträchtigt. An allen bisher behandelten Periprodukten des Acenaphtens war die Doppelbindung im neuen Sechsring charakteristisch; beim Acenaphtylenharnstoff fällt die Doppelbindung fort, der zweite Imidwasserstoff bleibt am Stickstoff bestehen. Man könnte ein solches System als hydriertes System bezeichnen. Die Kondensation eines zweiten Kohlensäurederivates mit 1,8-Diaminoacenaphten, des kohlensauren Aethyls, verlief leider negativ. Ich hatte die Bildung eines Aethoxyaceperimidins von der Konstitution:

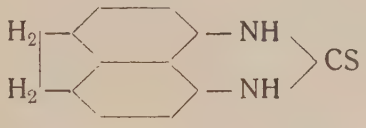


erwartet, kam aber trotz vieler Versuche wieder zum Ausgangsmaterial zurück.

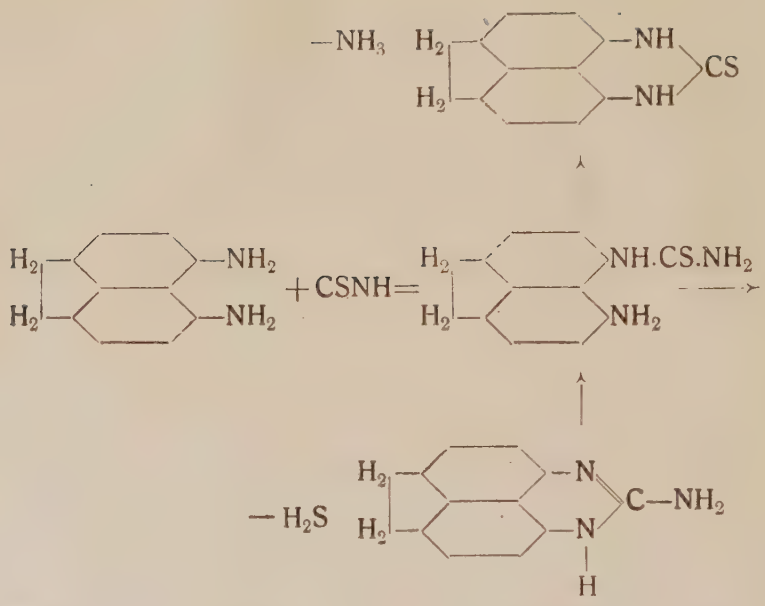
Ganz besonders interessant und auch ergebnisreich war ein anderes Kapitel über Reaktionen zwischen dem 1,8-Diaminoacenaphten und schwefelhaltigen Verbindungen.

Schwefelkohlenstoff und Acenaphtylen-1,8-Diamin wirken schon in der Kälte auf einander ein unter Bildung des zyklischen Thioharnstoffes, und zwar in quantitativer Aus-

beute. In der Wärme geht die Reaktion unter lebhafter H_2S-Entwicklung fast zu stürmisch vor sich. Acenaphtylen-1,8-thioharnstoff wurde bereits von Mosebach dargestellt, um den Beweis der Peristellung des Diamins in genügender Weise durchzuführen. Seine Konstitution ist analog dem Acenaphtylenharnstoff folgende:



Der zyklische Thioharnstoff kann noch auf andere Weise gewonnen werden. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von 1,8-Diaminoacenaphten längere Zeit mit Rhodanammonium, so entsteht ebenfalls der oben erwähnte Thioharnstoff. Doch bildet sich bei diesem Vorgang in der Hauptsache eine Verbindung rein basischen Charakters, die als Aminoaceperimidin aufzufassen ist. Die Reaktion verläuft dabei wahrscheinlich folgendermaßen. Es bildet sich zunächst aus Peridiamin und Rhodanammonium als Zwischenprodukt der offene Monothioharnstoff und aus diesem unter H_2S-Abspaltung das Aminoaceperimidin und unter NH_3-Abspaltung der zyklische Thioharnstoff.

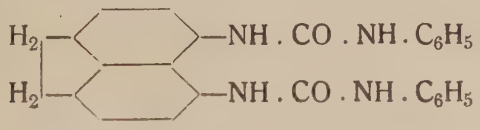


Das Aminoaceperidimin wurde nicht als freie Base, sondern als rhodanwasserstoffsaures Salz gewonnen, das sich in gelben Kristallen aus H_2O oder C_2H_5OH umkristallisieren läßt. Dargestellt wurden noch das Nitrat und Pikrat, von denen besonders das Pikrat äußerst schwer löslich ist; beide haben keinen Schmelzpunkt.

Noch auf eine dritte Art erhielt ich den zyklischen Thioharnstoff aus 1,8-Diaminoacenaphten und Phenylsenföl, als ich beide Komponenten längere Zeit mit einander erwärmte. Unter Austritt von 1 Mol. Anilin fand die Bildung des zyklischen Thioharnstoffes statt. Bei dem analogen Versuch in der Naphtalinreihe war die Reaktion in umgekehrtem Sinne unter Austritt von H_2S unter Bildung des Anilinoaceperimidins vor sich gegangen. Hier wie bei dem unten folgenden Versuch hat sich gezeigt, daß Verbindungen

mit der Phenylgruppe anders auf die Acenaphtenderivate einwirken wie auf die Naphtalinabkömmlinge.

In der Hauptsache waren bisher alle Reaktionen unter Bildung von Periringschlüssen verlaufen. Ein Reaktionsversuch zwischen 1,8-Diaminoacenaphten und Phenylisozyanat führte zu einer Verbindung, die keinen Ringschluß in der Peristellung aufzuweisen hat, nämlich:

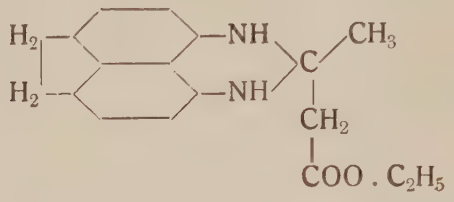


Das Diamin hat in diesem Falle das Phenylisozyanat zweimal angelagert unter Bildung eines 1,8-Aminoacenaphtyldiphenylharnstoffes. Die Substanz kristallisiert in schwach rot gefärbten, etwa 1—1½ cm langen Nadeln und erweist sich deshalb schon äußerlich als echter Harnstoff. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß Verbindungen mit der Phenylgruppe auf Acenaphtenderivate anders einwirken wie auf Naphtalinabkömmlinge. Wäre die Reaktion im Sinne der Naphtalinreihe verlaufen, so hätte ein 8-Aminoacenaphtyl-1-phenylharnstoff entstehen müssen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das Verhalten des Diamins gegen 1,3-Diketone, Acetessigester, untersucht. Die Reaktion verläuft den Bedingungen entsprechend verschieden. Ich erhielt zwei gänzlich von einander verschiedene Substanzen, je nachdem, ob in der Wärme oder Kälte gearbeitet wurde.

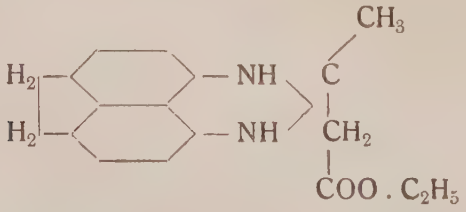
Als die beiden Substanzen ohne Lösungsmittel in der Kälte auf einander einwirkten, reagierte der Acetessigester

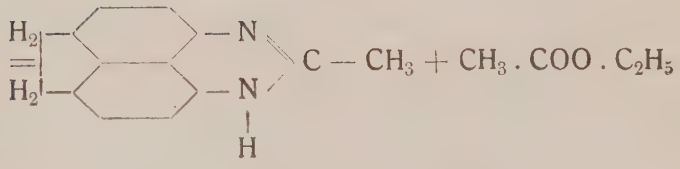
wie ein substituiertes Aceton, indem der Ketonsauerstoff mit je einem H-Atom der Aminogruppen unter Bildung des 2-Methyldihydroaceperimidylessigsäureäthylesters:



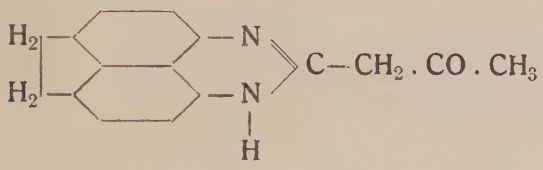
austrat.

Wird dieser Körper bis über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so zeigt er ein ganz eigenartiges Verhalten. Es tritt zunächst lebhafte Gasentwicklung ein, dann erstarrt die Masse wieder zu gelben Kristallen. Der Rückstand ist 2-Methylaceperimidin und das entweichende Gas Essigester. Man erklärt diesen Vorgang folgendermaßen, daß das hydrierte System in das aromatische überzugehen trachtet. Das eine H-Atom der Imidgruppe wandert also an den Säurerest, der als Essigester abgespalten wird.



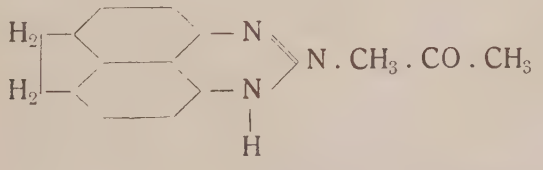


Wird 1,8-Diaminoacenaphten ohne Lösungsmittel mit Acetessigester erwärmt, so entsteht eine ganz andere Verbindung. Der Acetessigester verhält sich dann wie ein normaler Säureester und es bildet sich das 2-Acetonylaceperimidin, während je 1 Mol. H_2O und C_2H_5OH austritt. 2-Acetonylaceperimidin:



kristallisiert mit 1 Mol. Alkohol.

Meine letzten Versuche beschäftigten sich mit dem Verhalten des Peridiamins gegen salpetrige Säure. Wenn die Reaktion analog der Naphtalinreihe verlaufen sollte, dann mußte noch ein drittes N-Atom hinzutreten, um den Ring zu schließen. Es gelang in der Tat bei Einwirkung von Natriumnitrit auf 1,8-Diaminoacenaphtenchlorid bei 0° einen blauschwarzen Niederschlag zu erhalten, der nach dem Umkristallisieren aus Aceton braun war und sich als eine Verbindung von der Konstitution:



erwies. Das Azimid zeigt stark sauren Charakter; es löst sich in wässriger Kalilauge, besser in alkoholischer Kalilauge. Es zeigt im Perisechsring dieselbe Doppelbindung wie die Aceperimidine, die aber verkwürdigerweise starke

Basen sind, trotzdem sie durch Einwirkung stärkerer Säuren entstanden sind.

Zum Schluß läßt sich über das chemische Verhalten der Periringschlüsse noch einiges sagen. Im allgemeinen verlaufen die Reaktionen wie bei den entsprechenden Naphtalinderivaten, auch sind die Ausbeuten durchschnittlich gute. Dagegen ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten beim Umkristallisieren der Substanzen; eine völlige Reinheit zu erzielen war oft recht schwer. Das Kristallisationsvermögen ist oft recht groß. Besonders gut kristallisieren die Salze des Aceperimidins und seiner Homologen. Auch die Harnstoffe zeigen eine ausgesprochene Tendenz zur Kristallisation, besonders zu erwähnen ist der 1,8-Aminoacenaphtyl-diphenylharnstoff mit seinen 1—1½ cm langen Nadeln. Auch das Dibenzoyl-1,8-Diaminoacenaphten mit den glänzenden gelbbraunen Nadeln verdient genannt zu werden. Die Kristallform stimmt oft mit denen der Naphtalinderivate überein. Die Löslichkeit der Acenaphtenabkömmlinge entspricht ungefähr der der Naphtalinchemie, in der Regel sind die Periderivate des Acenaphtens etwas schwerer löslich. Besonders schwer löslich sind die Salze der Aceperimidine. Im allgemeinen herrscht auch eine Uebereinstimmung in der Farbe der Acenaphten- und Naphtalinabkömmlinge. Die Farbtöne der ersteren sind jedoch etwas tiefer, oft mehr rötlicher. Es tritt überhaupt mehr Farbe auf bei den Periderivaten, die die Doppelbindung im Kern des neuen Sechsringes haben. Dementsprechend ist das Azimid z. B. tief dunkelbraun, fast schwarz gefärbt, während der Acenaphtylen-1,8-harnstoff ganz hellgelbe Nadeln besitzt und eine nicht zyklische Verbindung wie der Aminoacenaphtyl-diphenylharnstoff schwach rosa gefärbt ist.

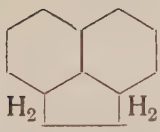
Die Peridérivate sind im allgemeinen ziemlich beständig. Ganz unbeständig ist das 2-Phenylaceperimidin und das Azoprodukt des 2-Methylaceperimidins.

In physikalischer Beziehung ist zu sagen, daß die Schmelzpunkte der Acenaphtenverbindungen in der Hauptsache höher liegen, als die der entsprechenden Naphtaline, eine Ausnahme bildet das 2-Phenylaceperimidin, das um etwa 75° niedriger schmilzt als das entsprechende Perimidin der Naphtalinreihe. Einige Acenaphtenverbindungen haben keinen Schmelzpunkt, z. B. Acenaphtylenthioharnstoff, Azimid u. a.; einige andere schmelzen unter Zersetzung, das gilt von einigen Salzen der Aceperimidine. Es wurde beobachtet, daß die Schmelzpunkte der Acenaphtenderivate durch geringe Verunreinigungen sehr beeinflußt werden, es gelang oft erst nach 4—5 maligem Umkristallisieren, einen einigermaßen konstanten Schmelzpunkt zu erzielen.

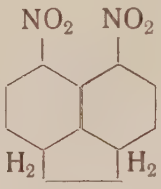
Im allgemeinen ist zusammenfassend zu sagen, daß sich das Acenaphten in bezug auf seine Peridérivate durchaus als ein Homologes des Naphtalins gezeigt hat.

Experimenteller Teil.

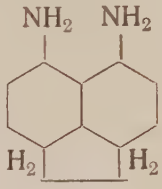
Herstellung von Ausgangsmaterial.



Acenaphten.



1,8-Dinitro-acenaphten.



1,8-Diamino-acenaphten.

Als Ausgangsmaterial für die neuen Versuche wurde das 1,8-Diaminoacenaphten verwendet. Ich stellte es dar nach den Angaben von Mosebach aus dem 1,8-Dinitroacenaphten durch Reduktion mit Zinnchlorür und HCl.

Zur Nitrierung des Acenaphtens wurden 100 g in etwa 800 g Eisessig gelöst; die Lösung wurde beim Erkalten beständig geschüttelt, damit die ausfallenden Kristalle möglichst klein blieben. Die breiige Masse wurde dann in 400 ccm HNO_3 vom spez. Gewicht 1,4 eingetragen. Unter lebhafter Erwärmung ging alles Acenaphten in Lösung, und zwar färbte sich die Lösung dunkelrot. Es wurde nun auf dem Wasserbade eine gute Stunde erwärmt, jedoch immer wieder abgekühlt, sobald die Entwicklung der roten Gase lebhafter wurde. Schon während des Erwärmens schieden sich hellgelbe Kristalle ab, und bei dem Erkalten erstarrte

die Masse zu einem gelben Kristallbrei, der nach einer Weile abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet wurde. Nach dem Trocknen wurde das Dinitroprodukt, das in der Hauptsache durch Mononitroprodukt verunreinigt war, mit Ligroïn ausgekocht und aus Toluol umkristallisiert. Das aus Toluol zurückgewonnene Produkt ist sehr schön kristallisiert und hat den Schmelzpunkt 206°. Es wurde noch zweimal aus Eisessig umkristallisiert und schmolz dann bei 220—221°, nachdem es bereits früher zu sintern begann. Aus 100 g Acenaphten erhielt ich im besten Falle 60,5 g Dinitroprodukt, das sind 38,2 % der Theorie.

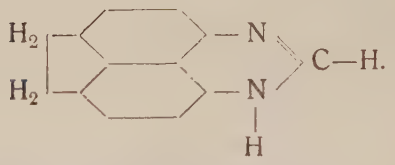
Reduktion zu 1,8-Diaminoacenaphten.

Das gewonnene 1,8-Dinitroprodukt wurde mit der achtfachen Menge konz. HCl und der 8-fachen Menge $SnCl_2$ reduziert. In die siedend heiße Lösung von $SnCl_2$ in HCl wurde nach und nach das 1,8-Dinitroacenaphten eingetragen. Es schied sich bereits in der Wärme das Zinndoppelsalz des Diamins aus, das nach dem Erkalten durch konz. Natronlauge zersetzt wird, wobei man darauf zu achten hat, daß die Temperatur nicht zu hoch steigt. Das erhaltene gelbbraune bis braunschwarze Produkt, das die freie Base enthält, wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Hatte man einen großen Ueberschuß von Natronlauge vermieden, so ließ sich das sehr leicht erreichen. Nach dem Trocknen wurde die Masse mit Aether ausgezogen, das 1,8-Diaminoacenaphten ging mit brauner Farbe in Lösung und blieb beim Abdunsten des Aethers als feuchte, braune Masse zurück. Sie wurde auf Ton getrocknet und aus heißem Ligroïn umkristallisiert. Beim Erkalten schied sich die Base

in schönen, schokoladenbraunen Kristallen aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren hellere Farbe zeigten und bei 161—162° schmolzen. Die Ausbeute an reinem 1,8-Diaminoacenaphten betrug etwa 49,5 % der Theorie.

Neue Versuche.

Aceperimidin.



2,7 g 1,8-Diaminoacenaphten wurden in 50 ccm abs. Alkohol gelöst und mit der sechsfachen Menge wasserfreier Ameisensäure am Rückflußkühler gekocht. Die zuerst braune Lösung nimmt allmählich eine grüne Färbung an. Noch in der Wärme wurde mit Ammoniak versetzt und dadurch das Aceperimidin in grünlich-braunen Schuppen ausgefällt. Das Aceperimidin ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser. Es läßt sich aus Alkohol umkristallisieren und bildet dann glänzende gelbbraune Schuppen vom Schmelzpunkt 265—268°. Mosebach fand für die freie Base den Schmelzpunkt 285°. Aceperimidin entsteht ebenfalls aus einer verdünnten alkoholischen Lösung des Diamins und Ameisensäure, es bildet mit Säuren verschieden gefärbte, schwer lösliche Salze. Die Ausbeute an unreinem Produkt betrug etwa 90 % der Theorie; 2,7 g Diamin gaben etwa 2,6 g Aceperimidin. Die Analyse ergab für N den Wert:

0,1362 g Sbst. gaben bei 24° u. 762 mm B 17,1 ccm N_2.

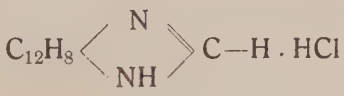
0,1340 g Sbst. gaben bei 19° u. 757 mm B 16,1 ccm N_2.

Ber.: N 14,44.
Gef.: N 14,47; N 14,0.

Chlorid.

Die alkoholische Lösung des Aceperimidins wurde mit konz. HCl versetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte fiel ein gelblich-brauner kristallinischer Niederschlag, der sich in H_2O leicht löste. Er ließ sich aus verdünnter HCl umkristallisieren und bildete dann schöne rötlich-gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 327°. Die Substanz wurde im Vakuum bei 80° getrocknet und analysiert.

0,1120 g Sbst. gaben bei 14° u. 757 mm B 11,9 ccm N_2.

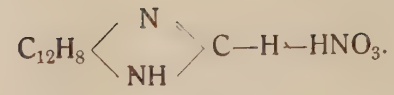


Ber.: N 12,2.
Gef.: N 12,4.

Nitrat.

Das Nitrat läßt sich leicht darstellen, wenn man zu der alkoholischen oder essigsauren Lösung der Base einige Tropfen konz. HNO_3 gibt. Es fällt dann als feinkristallinischer Niederschlag von dunkelroter Farbe aus, der in Wasser und Alkohol äußerst schwer löslich ist. Das Nitrat schmilzt unter Zersetzung bei etwa 263°. Die Analyse ergab die Werte:

0,0662 g Sbst. gaben bei 753 mm B u. 21° C 9,8 ccm N_2.

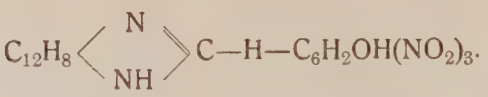


Ber.: N 16,4.
Gef.: N 16,7.

Pikrat.

Gießt man die alkoholische Lösung beider Komponenten zusammen, so fällt das Aceperimidinpikrat in schönen dunkelroten Nadeln aus, die in Alkohol und Wasser unlöslich sind. Das Pikrat zersetzt sich ohne zu schmelzen von 225° an. Es wurde zur Reinigung mit absolutem Alkohol ausgekocht, im Vakuum bei etwa 80° getrocknet und analysiert.

0,1148 g Sbst. gaben bei 19° u. 751 mm B 16,65 ccm N_2.



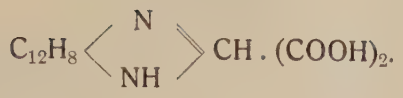
Ber.: N 16,6.
Gef.: N 16,5.

Oxalat.

Aus den alkoholischen Lösungen des Aceperimidins und der Oxalsäure fällt sofort das Oxalat der Base als gelblicher Niederschlag aus. Es läßt sich aus viel heißem Wasser umkristallisieren, ist sonst aber unlöslich. Das Oxalat kristallisiert in schönen, seidenweichen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 280°.

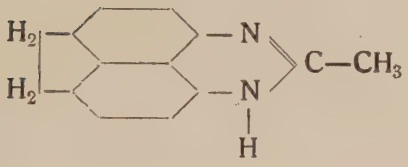
Die Analyse ergab den erwarteten Wert für N.

0,1244 g Sbst. gaben bei 19° u. 751 mm B 11,1 ccm N_2.



Ber.: N 9,9.
Gef.: N 10,1.

2-Methylaceperimidin.



Das 2-Methylaceperimidin läßt sich leicht darstellen aus 1,8-Diaminoacenaphten und Essigsäureanhydrit. Die Reaktion verläuft folgendermaßen. 8,5 g Diaminoacenaphten wurden mit der berechneten Menge, etwa 4,7 g Essigsäureanhydrit, nach dem Anfeuchten mit Eisessig übergossen. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde gelinde erwärmt, stark mit Wasser verdünnt und mit NH_3 im Ueberschuß versetzt. Es fiel ein grünlich-gelber Niederschlag, der sich an der Luft bei Anwesenheit von Ammoniak leicht bräunt. 2-Methylaceperimidin ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, leichter löslich als das Aceperimidin, unlöslich in Wasser, Ligroïn, Benzol. Es läßt sich aus verdünntem, etwa 60 %igem Alkohol umkristallisieren, besser aber über das Chlorid reinigen, indem es aus dessen wässriger Lösung durch Ammoniak freigemacht wird. Dabei muß man möglichst einen Ueberschuß von Ammoniak vermeiden und nach dem Absaugen gut nachwaschen, weil

sonst leicht Oxydationserscheinungen eintreten. Das 2-Methylaceperimidin bildet feine gelbe Nadeln, die sich von 250° an dunkel färben und bei 270° schmelzen. Die Ausbeute an unreinem Produkt betrug etwa 3,2 g, das sind 33,3 % der Theorie.

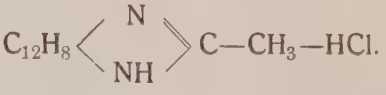
Die N-Bestimmung ergab den erwarteten Wert:
0,1621 g Sbst. gaben bei 19° u. 770 mm B 17,9 ccm N_2.

Ber.: N 13,46.
Gef.: N 13,08.

Chlorid.

Das Chlorid des 2-Methylaceperimidins wurde dargestellt, indem man zu der alkoholischen Lösung der Base unter Eiskühlung konz. HCl gab. Allmählich fiel ein gelbbrauner Niederschlag, der in Wasser löslich ist, schwerer löslich bei Anwesenheit von freier HCl. Es läßt sich aus verdünnter HCl umkristallisieren und bildet schöne hellgelbe Nadeln, die sich gegen 300° zersetzen, ohne zu schmelzen.

0,0588 g Sbst. gaben bei 17,5° u. 755 mm B 5,8 ccm N_2.

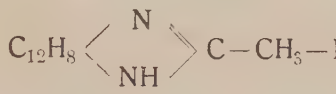


Ber.: N 11,46.
Gef.: N 11,3.

Nitrat.

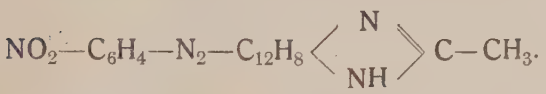
Das Nitrat des 2-Methylaceperimidins fällt sofort als gelbrote Kristallmasse aus, wenn man zu der alkoholischen Lösung des 2-Methylaceperimidins einige Tropfen konz. HNO_3 gibt. Es ist schwerer löslich als das Chlorid und zersetzt sich ebenfalls gegen 300°. Es wurde aus viel Alkohol umkristallisiert.

0,0384 g Sbst. gaben bei 17,5° u. 761 m B 5,2 ccm N_2.



Ber.: N 15,5.
Gef.: N 15,65.

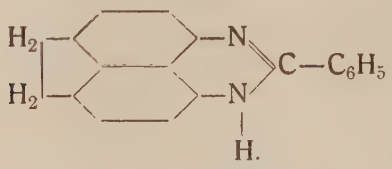
p-Nitrobenzol-azo-2-methylaceperimidin.



Es wurde noch der Versuch gemacht, eine Azoverbindung des Methylaceperimidins darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 1 g 2-Methylaceperimidin in verdünnter Essigsäure gelöst, mit 1 g Natriumacetat versetzt und unter Eiskühlung eine molekulare Menge von diazotiertem p-Nitranilin hinzugegeben. Es erfolgte sofort ein Farbenumschlag in dunkelrot und Ausscheidung eines braunroten Niederschlages. Das neue Produkt löste sich mit wundervoll roter Farbe in Benzol, Alkohol, Essigsäure, außerdem in Aether (hellrot), Chloroform (blaurot), Aceton (gelbrot), in Toluol in der Wärme dunkelrot. Es wurde zur Reinigung in Toluol gelöst und durch Abdunsten des Toluols als braune Substanz zurückgewonnen. Die Analyse ergab

nicht die für das p-Nitrobenzol-azo-2-Methylaceperimidin erwarteten Werte, die Substanz schien sich bereits zersetzt zu haben.

2-Phenylaceperimidin.



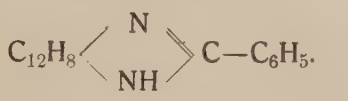
5 g 1.8-Diaminoacenaphten wurden in 100 ccm trocknem Benzol gelöst und zu der Lösung unter beständigem Schütteln tropfenweise die molekulare Menge Benzoylchlorid gegeben. Es fiel zunächst ein brauner Niederschlag aus, der plötzlich sich schmutzig blau färbte. Der Niederschlag, der in der Hauptsache aus einem salzsauren Salz des 2-Phenylaceperimidins bestand, wurde abgesaugt und getrocknet. Nach dem Trocknen zeigte er gelblich-weiße Farbe und löste sich mit brauner Farbe in Wasser. Die wässrige Lösung wurde von einem braunen Rückstand abfiltriert, dann mit NH_3 versetzt und das dadurch als gelbroter Niederschlag ausfallende 2-Phenylaceperimidin gewonnen. Die neue Substanz ist in Wasser unlöslich, löslich in heißem Ligroïn, sonst leichter löslich. 3 g Diaminoacenaphten gaben 4,5 g 2-Phenylacepermidin, das sind 61,3% der Theorie. 2-Phenylaceperimidin wurde mehrmals aus heißem Ligroïn umkristallisiert und zeigte dann einen wenig scharfen Schmelzpunkt bei 112—115°, nachdem es bereits bei 100° anfing zu sintern. Es bildet gelbe bis rötliche Kriställchen, die nicht sehr beständig sind. Sie zeigen

bereits beim Umkristallisieren Oxydationserscheinungen. Die Kristallisation muß deshalb sehr schnell vorgenommen werden, weil sich sonst leicht ein hochroter Körper von wechselndem Schmelzpunkt bildet, der sich an der Luft sehr schnell wieder unter Braunfärbung zersetzt.

Die Analyse des 2-Phenylaceperimidins gab folgende Werte:

0,1111 g Sbst. gaben bei 22° u. 756 mm B 9,5 ccm N_2.

0,0271 g Sbst. gaben bei 17° u. 746 mm B 2,4 ccm N_2.



Ber.: N 10,4.

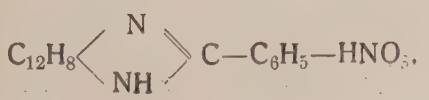
Gef.: N 9,84; 10,1.

Das 2-Phenylaceperimidin bildet mit Säuren schwer lösliche Salze.

Nitrat.

Das Nitrat der Base läßt sich leicht darstellen, wenn man zu der essigsauren Lösung des 2-Phenylaceperimidins unter guter Kühlung einige Tropfen konz. HNO_3 gibt. Dann fällt es als feinkristallinischer Niederschlag aus, der sich aus heißem Wasser umkristallisieren läßt. Es bildet lange rote verfilzte Nadeln, die sich bereits bei 180° zersetzen, ohne zu schmelzen.

0,0584 g Sbst. gaben bei 20° u. 758 mm B 6,1 ccm N_2.

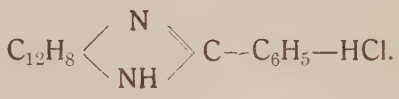


Ber.: N 12,6.
Gef.: N 12,14.

Chlorid.

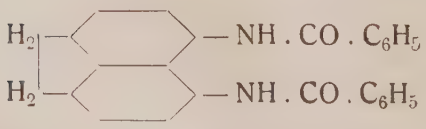
Es fällt aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von konz. HCl aus. Je nach der Konzentration der Lösung ist es mehr oder weniger rot gefärbt. Einmal gelang es, ein in sehr schönen langen hellroten Nadeln kristallisierendes Produkt zu erhalten. Es läßt sich aus heißem Wasser, dem man in der Wärme einige Tropfen HCl zugibt, umkristallisieren. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich; zersetzt sich etwa von 250° an.

0,1116 g Sbst. gaben bei 19° u. 766 mm B 9,0 ccm N_2.



Ber.: N 9,14.
Gef.: N 9,35.

Dibenzoyl-1,8-diaminoacenaphten.



Es entsteht als Nebenprodukt bei der Reaktion zwischen 1,8-Diaminoacenaphten und Benzoylchlorid in annehmbarer Ausbeute, und zwar ist es in dem Rückstand der wässrigen

Lösung des Reaktionsproduktes enthalten. Es wurde daraus gewonnen, indem die braune Masse mit Alkohol ausgezogen wurde. Das Dibenzoylprodukt ging mit brauner Farbe in Lösung und kristallisierte beim Erkalten in glänzenden gelbbraunen Nadeln aus. Nach abermaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol lag der Schmelzpunkt konstant bei 263°. Das Dibenzoyl-1,8-Diaminoacenaphten ist in Ligroïn unlöslich, auch sonst schwer löslich.

Die Analyse ergab die erwarteten Werte:
0,1339 g Sbst. gaben bei 17° u. 763 mm B 7,7 ccm N_2.
0,0691 g Sbst gaben 0,0327 g H_2O und 0,2021 g CO_2.

$C_{26}H_{20}N_2O_2$.
Ber.: C 79,55; H 5,14; N 7,14.
Gef.: C 79,77; H 5,29; N 6,7.

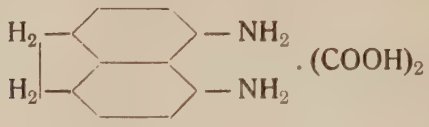
1,8-Diaminoacenaphten und Oxalsäure.

Beide Substanzen reagieren je nach den Bedingungen, unter denen sie auf einander einwirken, verschieden.

2 g 1,8-Diaminoacenaphten wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und dazu eine alkoholische Lösung von Oxalsäure gegeben. Es fiel sofort ein bräunlicher Niederschlag eines normalen Oxalates in theoretischer Ausbeute. Das neugewonnene Reaktionsprodukt wurde mehrmals aus nicht zu heißem Wasser umkristallisiert und hatte dann den Schmelzpunkt 258—259°, nachdem es sich bei etwa 185° gelb färbte. Das Oxalat kristallisiert in glänzenden, durchsichtigen Blättchen, die im auffallenden Lichte fast farblos, im durchfallenden Lichte bräunlich erscheinen. Beim Stehen an der Luft färben sie sich allmählich dunkler. Die Substanz

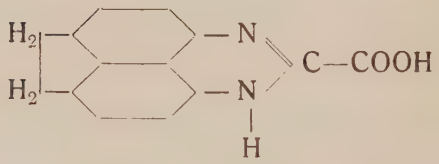
wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und analysiert.

0,1449 g Sbst. gaben 0,3255 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.



Ber.: C 61,28; H 5,15.
Gef.: C 61,26; H 5,28.

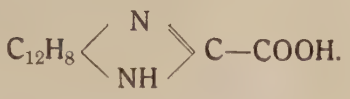
Aceperimidin-2-carbonsäure.



Wird das Oxalat des 1,8-Diaminoacenaphtens in wässriger Lösung mit einem Ueberschuß von Oxalsäure gekocht, so fällt nach kurzer Zeit ein dunkelroter sehr feinkristallinischer Körper aus, den man als Kondensationsprodukt von Diamin und Oxalsäure auffassen kann. Die Aceperimidin-2-carbonsäure ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich in Eisessig und 50 % Essigsäure. Die Substanz fällt analysenrein aus, sie wurde zur Entfernung etwa anhaftender Oxalsäure mehrmals tüchtig mit Wasser ausgekocht. Wird die Säure im Schmelzröhrchen erhitzt, so scheiden sich bei 240—245° hellgelbe glänzende Kristalle aus, die ganze Masse schmilzt dann bei 268°.

Die N-Bestimmung ergab den erwarteten Wert:

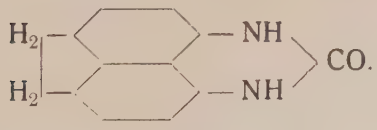
0,1671 g Sbst. gaben bei 20° u. 753 mm B 17,25 ccm N_2.



Ber.: N 11,77.
Gef.: N 11,71.

Setzt man das Kochen der wässrigen Lösung des Oxalates mit einem Ueberschuß von Oxalsäure längere Zeit fort, so bildet sich je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge der überschüssigen Säure das Oxalat des Aceperimidins, das im gelben Filtrat der Aceperimidin-2-carbonsäure enthalten ist. Es kristallisiert beim Erkalten in gelben Nadeln aus, läßt sich aus Wasser umkristallisieren und hat den Schmelzpunkt 280°. Man gelangt also vom einfachen Oxalat des 1,8-Diaminoacenaphtens durch Ringschluß zur Aceperimidin-carbonsäure und durch CO_2-Abspaltung aus dieser zum früher aus Ameisensäure und Diamin dargestellten Aceperimidin.

Acenaphtylen-1,8-harnstoff.



Acenaphtylen-1,8-harnstoff wurde dargestellt aus 1,8-Diaminoacenaphten und Phosgen. Die Reaktion verlief glatt etwa folgendermaßen. Es wurden 5 g Diaminoacenaphten in 100 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von Phosgen

in Toluol (20 %ig), etwa 12 g, versetzt. Sofort fiel ein bräunlicher Niederschlag, der den neuen Harnstoff und ein salzsaures Salz des Diamins enthielt. Um den Harnstoff vom Chlorid zu trennen, wurde das Reaktionsprodukt in stark verdünntem Ammoniak suspendiert, das freigewordene Diamin mit Aether ausgezogen und der Rest, der den neuen Harnstoff enthielt, aus Eisessig umkristallisiert. Beim Erkalten fiel der Harnstoff in schön ausgebildeten, langen Nadeln von gelber bis gelbroter Farbe. Die Ausbeute an umkristallisiertem Produkt betrug etwa 3 g, das sind 52,6 % der Theorie, etwa die Hälfte des auf die angewandte Menge Phosgen berechneten. Acenaphtylen-1,8-Harnstoff ist in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löslich, löslich in viel Benzol und Alkohol. Die Kristallisation aus heißem Eisessig wurde noch zweimal wiederholt, der Schmelzpunkt lag dann sehr hoch bei 325°. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 80° wurde die Substanz analysiert.

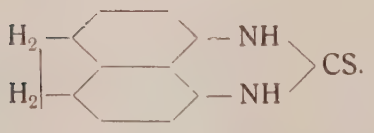
0,1366 g Sbst. gaben 0,3707 g CO_2 und 0,0591 g H_2O.

$C_{13}H_{10}N_2O$:

Ber.: 74,25; H 4,8.

Gef.: C 74,01; H 4,81.

Acenaphtylen-1,8-thioharnstoff.



Die Reaktion zwischen dem 1,8-Diaminoacenaphten und

Schwefelkohlenstoff unter Bildung des zyklischen Thioharnstoffes erfolgt überaus glatt und in theoretischer Ausbeute. 3 g Acenaphtylendiamin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und in der Kälte mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, etwa 5—6 g, versetzt. Beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgte sofort stürmische H_2S-Entwicklung und Ausscheidung eines braunen, in Schuppen kristallisierenden Körpers. Läßt man die beiden Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, so bilden sich erst nach längerem Stehen und unter langsamer H_2S-Entwicklung große gelbbraune Kristalle. Der zyklische Thioharnstoff hat keinen Schmelzpunkt, er ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; läßt sich aus viel Eisessig oder Nitrobenzol umkristallisieren, seine Reinheit wird dadurch kaum erhöht. Nach dem Auskochen mit Alkohol wurde der Thioharnstoff im Vakuum getrocknet und analysiert.

Die Analyse ergab die erwarteten Werte:

0,1434 g Sbst. gaben 0,0580 g H_2O und 0,3619 g CO_2.

$C_{13}H_{10}O_2S$:

Ber.: C 68,97; H 4,45.

Gef.: C 68,83; H 4,49.

Derselbe zyklische Thioharnstoff wurde aus 1,8-Diaminoacenaphten und Phenylsenföl gewonnen. Es wurden 2 g 1,8-Acenaphtylendiamin in 60 ccm Benzol gelöst und zu der Lösung etwa 3 g Phenylsenföl gegeben. Schon in der Kälte fiel ein geringer gelblicher Niederschlag aus, der nicht weiter untersucht wurde. Das Gemisch wurde dann am Rückflußkühler 17—18 Stunden gekocht. Es hatte sich dann ein gelber Körper in einer Ausbeute von fast 3 g ge-

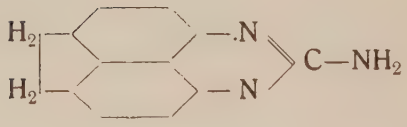
bildet. Der so gewonnene Thioharnstoff zeigt dieselben Eigenschaften, er ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, kristallisiert in gelben Nadeln aus viel Alkohol und hat keinen Schmelzpunkt. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1551 g Sbst. gaben bei 23° u. 759 mm B 16,95 ccm N_2.
9,32 mg Sbst. gaben bei 18° u. 756 mm B 1,008 ccm N_2.
0,0376 g Sbst. gaben 0,0930 g CO_2 und 0,0152 g H_2O.

$C_{13}H_{10}N_2S$:

Ber.: C 68,97; H 4,45; N 12,38.
Gef.: C 67,50; H 4,49; N 12,59; N 12,62.

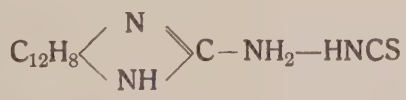
2-Aminoaceperimidin.



Läßt man 1,8-Diaminoacenaphten und Ammoniumrhodanat auf einander einwirken, so bilden sich neben einander zwei Substanzen. Zunächst entsteht aus dem als Zwischenprodukt anzunehmenden Monothioharnstoff durch Austritt von NH_3 der zyklische Thioharnstoff und dann durch Austritt von H_2S das Aminoaceperimidin, dem sich ein Molekül Rhodanwasserstoffsäure anlagert. Die Reaktion verlief etwa folgendermaßen. Es wurden 3,4 g Diaminoacenaphten in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit etwa 1,5 g Ammoniumrhodanat versetzt. Nachdem das Gemisch zunächst auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt war, wurde es im Oelbade so lange auf 160—170° erhitzt, bis

die H_2S-Entwicklung aufhörte; das dauerte etwa 17—18 Stunden. Der Alkohol wurde dann auf dem Wasserbade abgedampft und der trockene Rückstand, eine braunschwarze Masse, mehrmals mit Wasser tüchtig ausgekocht. Es ging das rhodanwasserstoffsaure Salz des Aminoaceperimidins in Lösung und kristallisierte beim Erkalten in schönen gelben Kristallen aus. Die Ausbeute an unreinem Produkt betrug etwa 1,5 g, das sind 30,2 % der Theorie. Die Substanz wurde zur Entfernung etwa anhaftenden Schwefels mehrmals aus Wasser umkristallisiert; sie ist auch in viel heißem Alkohol löslich, kristallisiert aber beim Erkalten nicht wieder aus. Beim Abdunsten des Alkohols kann sie in dunkelgelben bis braunen Kristallen zurückgewonnen werden. Der Schmelzpunkt des rhodanwasserstoffsauren Salzes liegt bei 312°. Der in Wasser unlösliche Rückstand des Reaktionsproduktes enthält den zyklischen Thioharnstoff. Er wurde durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Die Analyse ergab die für das rhodanwasserstoffsaure Salz des Aminoaceperimidins berechneten Werte:

0,1456 g Sbst. gaben 0,0576 g H_2O und 0,3364 g CO_2.
0,1478 g Sbst. gaben 0,0601 g H_2O und 0,3400 g CO_2.
0,1119 g Sbst. gaben 0,0792 g $BaSO_4$.



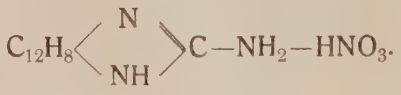
Ber.: C 62,64; H 4,51; S 11,96.
Gef.: C 63,01; H 4,4; S 9,72; C 62,74; H 4,52.

Die Salze des Aceperimidins, Nitrat und Pikrat, sind schwer löslich.

Nitrat.

Das Aminoaceperimidinnitrat fällt auf Zusatz einiger Tropfen konz. HNO_3 zu der wässrigen oder alkoholischen Lösung von Aminoaceperimidinrhodanat als gelblich weißer Niederschlag aus. Es läßt sich aus Wasser umkristallisieren und bildet hellgelbe sechseckige Platten. Es hat keinen Schmelzpunkt.

0,1560 g Sbst. gaben bei 23° u. 756 mm B 27,4 ccm N_2.



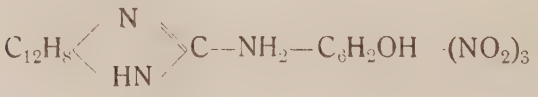
Ber.: N 20,59.
Gef.: N 20,15.

Pikrat.

Es wurde dargestellt, indem die alkoholische Lösung von Aminoaceperimidinrhodanat mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt wurde; es fiel dann aus in roten Kristallnädelchen. Einen Schmelzpunkt hat es nicht, zersetzt sich unter Aufblähen. Zur Reinigung wurde es mit Alkohol ausgekocht, dann getrocknet und analysiert.

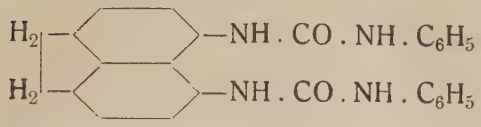
Die N-Bestimmung gab den erwarteten Wert:

0,1045 g Sbst. gaben bei 21° u. 759 mm B 17,55 ccm N_2.



Ber.: N 19,19.
Gef.: N 19,11.

1,8-Acenaphtyl-diphenylharnstoff.



Die Reaktion zwischen 1,8-Diaminoacenaphten und Phenylisocyanat verläuft ziemlich glatt unter Bildung des 1,8-Acenaphtyl-diphenylharnstoffes. Es wurden 2 g Diaminoacenaphten in 50 ccm trocknem Benzol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge etwa 1,5 g Phenylisocyanat versetzt. Es fiel sofort ein brauner Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wurde. Zur Reinigung wurde die gewonnene Substanz in Anilin gelöst, von einem Rückstande abfiltriert, die Lösung in Wasser gegossen und das Anilin im Dampfstrome abgetrieben. Es blieb eine gelbbraune Lösung, aus der sich bereits in der Wärme schwach rötlich-braun gefärbte Nadeln abschieden. Sie wurden mehrmals aus Alkohol umkristallisiert; beginnt die Kristallisation beim Erkalten nicht sofort, so muß warmes Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt werden. Nach kurzer Zeit schied sich dann der Harnstoff in prächtigen, etwa 1—1½ cm langen, schwach rötlich gefärbten Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 235—236° liegt, nachdem sie bereits bei 220° zu sintern beginnen. 1,8-Acenaphtyl-diphenylharnstoff ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Umkristallisieren aus Alkohol blieb ein kleiner roter Rückstand, der bei 300° noch nicht geschmolzen war.

Die Analyse gab folgende Werte:

0,1356 g Sbst. gaben bei 21° u. 761 mm B 15,3 ccm N_2.

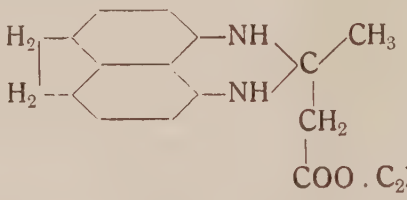
0,1280 g Sbst. gaben 0,0661 g H_2O und 0,3435 g CO_2.

$C_{26}H_{22}N_4O_2$:
Ber.: C 73,89; H 5,25; N 13,27.
Gef.: C 73,19; H 5,73; N 13,18.

1,8-Diaminoacenaphten und Acetessigester.

Je nach den Bedingungen verläuft die Reaktion zwischen beiden Substanzen verschieden. Die Reaktion wurde zunächst in der Kälte ohne Lösungsmittel vorgenommen.

2-Methyldihydroaceperimidylessigsäureäthylester.



Es wurden 2 g Diaminoacenaphten mit der berechneten Menge etwa 1,4 g Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur versetzt und unter Schütteln zum Lösen gebracht. Das Gemisch wurde dann einige Zeit sich selbst überlassen. Nach mehreren Stunden war die braune Lösung zu Kristallen erstarrt, die auf Ton von der anhaftenden Mutterlauge entfernt wurden. Die Ausbeute an unreinem Produkt beträgt etwa 62,2 % der Theorie. Aus 2 g Diamin hatten sich etwa 2 g neues Produkt gebildet. Die Substanz ist in Alkohol, auch Acetessigester, leicht löslich, man muß daher bei der Herstellung einen Ueberschuß an letzterem vermeiden. 2-Methyldihydroaceperimidylessigsäureäthylester

läßt sich aus Alkohol umkristallisieren. Man löst unter gelindem Erwärmen in Alkohol und läßt den letzteren dann im Luftzug verdunsten; die Substanz bleibt dann zurück in Form von hellgelben Prismen, die sich zu Strahlen vereinigen. Die Kristallisation wurde mehrmals vorgenommen, der Schmelzpunkt lag dann konstant bei 122—123°. Die alkoholische Lösung gibt mit verdünnten Mineral- und Carbonsäuren Niederschläge von Salzen. Mit verdünnter Schwefelsäure fällt nicht sofort ein Niederschlag aus, erst nach längerem Stehen in der Kälte scheiden sich weiche, schwach gelbgefärbte Nadeln ab, die sich zu hübschen Wachstumskristallen vereinigen. Das Sulfat hat keinen Schmelzpunkt. Das Oxalat ist feinkristallinisch, fast farblos bis schwach rötlich gefärbt; es färbt sich von 210° an allmählich dunkel und schmilzt ziemlich scharf bei 260°. Methyldihydroaceperimidylessigsäureäthylester verhält sich beim trocknen Erhitzen ganz merkwürdig. Erhitzt man sie in einem mit Kühler versehenen Fraktionierkolben, so schmilzt die Substanz bei 125° etwa zusammen, schäumt um einige Grade höher auf, während durch den Kühler eine Flüssigkeit läuft, die den Geruch und Siedepunkt des Essigesters zeigt. Der Kolbeninhalt erstarrt zu gelben Kristallen, die sich aus verdünntem, etwa 60 % Alkohol umkristallisieren lassen und den Schmelzpunkt des 2-Methylaceperimidins 270° zeigen.

Die Analyse ergab die Werte:

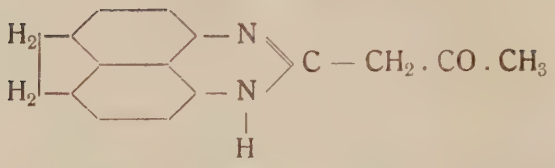
0,1082 g Sbst. gaben 0,0682 g H_2O und 0,2912 g CO_2.

$C_{18}H_{20}N_2O_2$:

Ber.: C 72,93; H 6,81.

Gef.: C 73,39; H 7,00.

2-Acetonylaceperimidin.

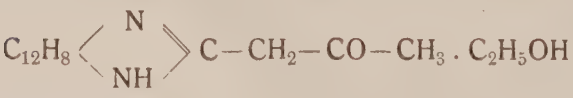


2 g 1,8-Diaminoacenaphten wurden mit 10 g Acetessigester am Rückflußkühler gelinde gekocht. Es bilden sich nach einiger Zeit gelbe Kristalle, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Das Kochen wurde etwa 20—30 Minuten fortgesetzt und der Kristallbrei nach dem Erkalten abgesaugt. Acetonylaceperimidin ist in einigen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroïn. Aus Alkohol kristallisiert es in goldglänzenden, viereckigen Tafeln vom Schmelzpunkt 290—292°. Es kristallisiert mit 1 Molekül Alkohol, der erst bei etwa 255° entweicht. Die Ausbeute betrug etwa 2,7 g. Mit Phenylhydrazin gibt 2-Acetonylaceperimidin in essigsaurer Lösung einen Niederschlag von hellgelben verfilzten Nädelchen eines Phenylhydrazons, ein Beweis für den Ketocharakter der Substanz.

Die Analyse ergab die Werte:

0,0389 g Sbst gaben bei 25° u. 760 mm B 3,2 ccm N_2.

0,1358 g Sbst. gaben 0,0811 g H_2O und 0,3608 g CO_2.



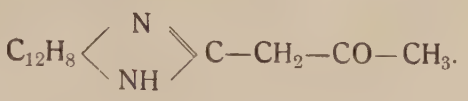
Ber.: C 72,92; H 6,8; N 9,46.

Gef.: C 72,45; H 6,64; N 9,42.

Die Substanz wurde zur Entfernung des Kristallalkohols im Vakuum auf 60° erhitzt. Die Analyse ergab dann die

für das gewöhnliche 2-Acetonylaceperimidin berechneten Werte:

0,1341 g Sbst. gaben bei 21° u. 755 mm B 13,25 ccm N_2.

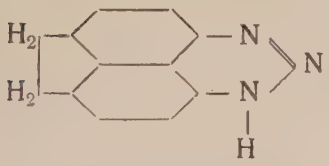


Ber.: N 11,2.

Gef.: N 11,19.

1,8-Diaminoacenaphten und HNO_2.

Acenaphtylazimid.



Etwa ½ g Diaminoacenaphtenchlorid wurden in Wasser gelöst, die Lösung durch einige Tropfen HCl schwach angesäuert und in Eis auf 0° abgekühlt. Dann wurde unter Schütteln tropfenweise die molekulare Menge Natriumnitrit hinzugegeben. Es trat sofort ein Farbenumschlag in dunkelblau ein, der allmählich grünlicher wurde. Zu gleicher Zeit fiel ein dunkelgrüner Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren braunschwarz erschien. Wurde der Versuch mit einer neutralen Lösung von Diaminoacenaphtenchlorid vorgenommen, so erfolgte zunächst nur die Blaufärbung und

erst nach längerem Stehen trat Ausscheidung eines dunkeln Niederschlages ein. Das neue Produkt ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, leicht löslich in Aceton bereits in der Kälte, löslich auch in einer wässrigen oder alkoholischen Alkalilösung, aus der es stärkere Säuren als braunen Niederschlag wieder ausfällen. Es wurde zur Reinigung in Aceton gelöst, von einem tiefschwarzen Rückstand abfiltriert und durch Abdunsten des Acetons im Luftzuge als dunkelbraune feinkristallinische Masse zurückgewonnen. Das so erhaltene braune Produkt hat keinen Schmelzpunkt, es zersetzt sich sehr heftig unter Aufblähen. Die Analyse ergab nicht die für das Azimid berechneten Werte, sondern für eine Verbindung, die 1 Molekül Aceton addiert hat.

$N . CH_3 . CO . CH_3$.

0,1552 g Sbst. gaben 0,4052 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
0,1300 g Sbst. gaben bei 23° u. 758 mm B 19,15 ccm N_2.
Ber.: C 71,1; H 5,97; N 16,6.
Gef.: C 71,2; H 4,4; N 16,59.

Systematische Zusammenstellung der Peridérivate des Acenaphtens.

Kondensationsprodukte einb. org. Säuren.

Aceperimidin Schmp. 265—268°.
2-Methylaceperimidin Schmp. 270°.

2-Phenylaceperimidin Schmp. 112—115°.

Dibenzoyl-1,8-Diaminoacenaphten Schmp. 263°.

Kondensationsprodukte zweib. org. Säuren.

Neutrales Oxalat des Diamins 258—259°.

Aceperimidin-2-carbonsäure 268°.

Aceperimidinoxalat 280°.

Einwirkungsprodukte S-haltiger Verbindungen.

Acenaphtylen-1,8-thioharnstoff.

Aminoaceperimidinrhodanat 312°.

Einwirkungsprodukte von Kohlensäurederivaten.

Acenaphtylen-1,8-Harnstoff 325°.

Einwirkungsprodukt von Phenylisocyanat.

Acenaphtyl-1,8-Diphenylharnstoff Schmp. 235—236°.

Einwirkung von 1,3-Diketonen.

2-Methyl-dihydroaceperimidylessigsäureäthylester 122 bis 123°.

2-Acetonylaceperimidin Schmp. 290—292°.

Einwirkung von HNO_2.

Acenaphtylazimid.

Ich möchte nicht versäumen, auch an dieser Stelle Herrn Privatdozenten Prof. Dr. F. Sachs für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, das er ihrem Fortgang stets entgegenbrachte, meinen besten Dank auszusprechen.

Auch Sr. Exzellenz Herrn Wirkl. Geh. Rat Prof. Dr. E. Fischer danke ich herzlichst für das freundliche Wohlwollen, das er mir stets erwiesen hat.

Lebenslauf.

Am 12. Dezember 1892 wurde ich, Marie-Anna Helene Witte, zu Gardelegen in der Provinz Sachsen geboren. Meine Eltern sind der Königl. Hoftöpfermeister Friedrich Witte und seine Frau Berta, geborene Lüders. Sie ließen mich im evangelischen Glauben taufen. Bis zum 14. Lebensjahre blieb ich im Elternhause und besuchte die gehobene Mädchenschule meiner Vaterstadt. Der Unterricht, den ich hier erhielt, genügte nicht den Ansprüchen einer höheren Mädchenschule, deshalb suchte ich mir durch Privatunterricht, besonders in fremden Sprachen, die nötigen Kenntnisse zu erwerben. Ostern 1907 kam ich nach bestandener Prüfung in die I. Klasse der Luisenschule zu Magdeburg; blieb dort ein Jahr und ging dann über in die Untersekunda der damals erst seit zwei Jahren bestehenden Studienanstalt für Mädchen in Magdeburg. Hier bestand ich Ostern 1912 unter Befreiung vom Mündlichen die Reifeprüfung. Unmittelbar darauf bezog ich die Berliner Universität, der ich ununterbrochen bis August 1915 als Studierende der Chemie angehörte. Von meinem zweiten Semester arbeitete ich ganztägig im I. Chem. Institut der Universität, legte im November 1913 die praktische und kurze Zeit darauf die mündliche Schlußprüfung des Verbandsexamens ab. Meine Studien beschloß ich mit der vorliegenden Arbeit über Ringschlüsse in der Peristellung des Acenaphtens, mit der ich mich vom Juni 1914 bis August 1915 beschäftigte. Die Promotionsprüfung bestand ich am 20. Ianuar 1916.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten der Berliner Universität. Marckwald, Rubens, Schur, E. Fischer, Gabriel, Wehnelt, Sachs, Stumpf, Wichelhaus.

Ihnen allen sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.